

RESIN COMPOSITION BASED ON POLYVINYL ALCOHOL CONTAINING ACETOACETIC ESTER GROUP AND ITS USE

Patent number: JP9077948
Publication date: 1997-03-25
Inventor: TAKAHASHI KOICHI; SAITO MASAHIRO; YANAKA TETSUO
Applicant: NIPPON SYNTHETIC CHEM IND
Classification:
- international: *B01F17/00; C08F8/14; C08L29/04; C09J129/04; D21H19/20; B01F17/00; C08F8/00; C08L29/00; C09J129/00; D21H19/00; (IPC1-7): C08L29/04; C08F8/14; C09J129/04*
- european:
Application number: JP19950173979 19950616
Priority number(s): JP19950173979 19950616

Report a data error here

Abstract of JP9077948

PURPOSE: To improve the stability and freeness of discoloration of an emulsion formed when used for an emulsion or dispersion stabilizer and improve the shelf stability when used for an adhesive by incorporating a specified amount of an iron compound into a resin composition based on PVA containing an acetoacetic ester group. **CONSTITUTION:** An iron compound is incorporated in an amount of at most 1.5ppm, preferably 0.01-1.2ppm, more preferably 0.05-1.0ppm. The composition is obtained by, for example, allowing a PVA preferably having an average degree of polymerization of 50 to 6,000, an average degree of saponification of 30-99.9mol% and a particle size of 50-450 mesh to swell with acetic acid, reacting it with a diketene and adding an iron compound (e.g. ferric acetate) to the reaction dispersion after completion of the reaction. The degree of acetoacetic esterification of the obtained acetoacetate of PVA is 0.01-20mol%, preferably 1-15mol%.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-77948

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

| (51)Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 8 L 29/04            | L G W |        | C 0 8 L 29/04  | L G W  |
| C 0 8 F 8/14             | M G K |        | C 0 8 F 8/14   | M G K  |
| C 0 9 J 129/04           | J C S |        | C 0 9 J 129/04 | J C S  |

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平7-173979

(22)出願日 平成7年(1995)6月16日

(71)出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72)発明者 高橋 浩一

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合  
成化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 斎藤 昌宏

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合  
成化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 谷中 鉄男

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合  
成化学工業株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹  
の用途

脂組成物及びそ

(57)【要約】

【目的】 本発明は、粘度安定性が良く、着色が少ない  
アセト酢酸エステル化ポリビニルアルコール組成物及び  
その用途を提供する。

【構成】鉄分を1.5ppm以下を含むアセト酢酸エス  
テル基含有ポリビニルアルコール系樹脂組成物及び該鉄  
分を含む組成物よりなる乳化分散安定剤、紙加工剤等、  
接着剤の用途。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉄分を1.5ppm以下含有してなることを特徴とするアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂組成物を主成分とすることを特徴とする乳化分散安定剤。

【請求項3】 請求項1記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂組成物を含有することを特徴とする紙加工剤。

【請求項4】 請求項1記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂組成物を含有することを特徴とする接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂（以下AA化PVAと略記する）の新規な組成物及びその用途に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来よりポリビニルアルコール系樹脂（以下PVAと略記する）はその製膜性能（造膜性、耐油性、強度等）、水溶性等を利用して乳化分散安定剤、紙加工剤、接着剤、懸濁剤、界面活性剤、繊維加工剤等として広く使用されている。そして、その各種用途や要求性能に応じて、PVAの変性が試みられており、その1つとして、アセト酢酸エステル基（以下AA基と略記する）を含有したAA化PVAが知られている。そして該AA化PVAの水溶液は上記の如く乳化分散安定剤、紙加工剤、接着剤懸濁剤、界面活性剤、繊維加工剤等の用途に供されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら近年AA化PVAは、その優れた特性により広範囲な用途に大量に使用されるようになったが、技術の高度化のもと、従来ではほとんど問題とならなかったより高品質の物性が求められる様になり、例えば上記に示した各種用途に用いる際の水溶液の更なる安定性や乳化分散安定剤用途に供した時の生成エマルジョン液の安定性や非着色性、紙加工剤として使用した時の安定性、接着剤の保存安定性等が挙げられ、まだ改善の余地がある事が判明した。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる問題を克服すべく鋭意検討し、AA化PVA中に含有される鉄分が水溶液の粘度挙動に多大の影響を及ぼすとの知見のもとに研究を重ねた結果、鉄分を1.5ppm以下含むAA化PVA組成物が、その水溶液の安定性に優れ、又乳化分散安定剤用に供した時の生成エマルジョンの安定性や非着色性、紙加工剤として使用した時の安定性、特に感熱記録紙用のコーティング液として用いた時の該コーティング液のポットライフ、更には接着剤に供した

時の保存安定性が極めて優れていることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】以下、本発明に用いられるAA化PVA組成物について詳述する。本発明のAA化PVAは、PVAとジケテンを反応させる方法、PVAとアセト酢酸エステルを反応させエステル交換する方法や、酢酸ビニルとアセト酢酸ビニルを共重合させる方法等いずれの方法で製造しても良いが、製造工程が簡略で、品質の良いAA化PVAが得られる点から、PVAとジケテンを反応させる方法で製造するのが好ましい。PVA粉末とジケテンを反応させる方法としては、PVAとガス状あるいは液状のジケテンを直接反応させても良いし、有機酸をPVA粉末に予め吸着吸蔵せしめた後、不活性ガス雰囲気下で液状又はガス状のジケテンを噴霧、反応するか、またはPVA粉末に有機酸と液状ジケテンの混合物を噴霧、反応するなどの方法が用いられる。

【0006】有機酸を使用する方法では、有機酸としては酢酸が最も有利であるが、これのみに限られるものではなく、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸等も任意に使用される。有機酸の量は反応系内のPVA粉末が吸着及び吸蔵しうる限度内の量、換言すれば反応系の該樹脂と分離した有機酸が存在しない程度の量が好ましい。具体的には、PVA100重量部に対して0.1～80重量部、好ましくは、0.5～50重量部、特に好ましくは5～30重量部の有機酸を共存させるのが適当である。0.1重量部未満では本発明の効果は得難く、一方80重量部を越え過剰の有機酸が存在するとアセト酢酸エステル化度（以下AA化度と略記する）の不均一な生成物が得られやすく、未反応のジケテンが多くなる傾向がある。

【0007】有機酸をPVAに均一吸着、吸蔵するには、有機酸を単独でPVAに噴霧する方法、適当な溶剤に有機酸を溶解しそれを噴霧する方法等、任意の手段が実施可能である。PVAとジケテンとの反応条件としては、PVA粉末に液状ジケテンを噴霧等の手段によって均一に吸着、吸収せしめる場合は、不活性ガス雰囲気下、温度20～120℃に加温し、所定の時間攪拌あるいは流動化を継続することが好ましい。

【0008】またジケテンガスを反応させる場合、接触温度は0～250℃、好ましくは、25～100℃であり、ガス状のジケテンがPVAとの接触時に液化しない温度とジケテン分圧条件下に接触させることが好ましいが、一部のガスが液滴となることは、なんら支障はない。接触時間は接触温度に応じて、即ち温度が低い場合は時間が長く、温度が高い場合は、時間が短くてよいのであって、1分～6時間の範囲から適宜選択する。ジケテンガスを供給する場合には、ジケテンガスそのままか、ジケテンガスと不活性ガスとの混合ガスでも良く、粉末PVAに該ガスを吸収させてから昇温しても良いが、該粉末を加熱しながら、加熱した後に該ガスを接触

させるのが好ましい。

【0009】アセト酢酸エステル化（以下AA化と略記する）の反応の触媒としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、第一アミン、第二アミン、第三アミンなどの塩基性化合物が有効であり、該触媒量は公知の反応方法に比べて少量で良く、PVA粉末に対し0.1～1.0重量%である。PVA粉末は、通常酢酸ナトリウムを含んでいるので触媒を添加しなくてもよい場合が多い。触媒が多すぎるとジケテンの副反応が起こりやすく好ましくない。AA化を実施する際の反応装置としては、加温可能で攪拌機の付いた装置であれば十分である。例えば、ニーダー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、その他各種ブレンダー、攪拌乾燥装置である。

【0010】かかるAA化PVAの出発原料であるPVAとしてはポリ酢酸ビニルの低級アルコール溶液をアルカリなどのケン化触媒によってケン化して得られたPVAやその誘導体、さらに酢酸ビニルと共重合性を有する単量体と酢酸ビニルとの共重合体のケン化物で、該PVAは特に限定されないが、残存酢酸基0.1～20モル%、平均重合度50～6000、より好ましくは200～3000、平均ケン化度30～99.9モル%の範囲が好ましい。

【0011】該単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン、 $\alpha$ -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリオキシエチレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシプロピレン（メタ）アリルエーテルなどのポリオキシアルキレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリルアミド等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシエチレン（1-（メタ）アクリルアミド-1, 1-ジメチルプロピル）エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等との共重

合ケン化物が挙げられる。

【0012】PVAは粉末状、なかんずく粒径分布が狭く、かつ多孔性であるものが、ジケテンの均一吸着、吸収による反応の均一化及びジケテンの反応率の向上に寄与するので好ましい。粒度としては50～450メッシュ、好ましくは、80～320メッシュのものである。PVAの製品には製造工程中のアルコール類、エステル類及び水分を数%含んでいるものもあり、これらの成分中にはジケテンと反応して、ジケテンを消費し、ジケテンの反応率を低下せしめるので、反応に供する際には、加熱、減圧操作を行うなどして可及的に減少せしめてから使用することが、望ましい。

【0013】かくして得られたAA化PVAのAA化度は0.01～20モル%、より好ましくは1～15モル%の範囲であって、0.01モル%未満では、AA基としての特徴的な効果が発現されず、通常のPVAと大差なく、又20モル%を越えると水への溶解性や安定性が不良となり好ましくない。本発明においてはかかるAA化PVAに特定量の鉄分を含有させたことを最大の特徴とするものである。鉄分の形態としては鉄単体あるいは酸化物、硫化物、水酸化物、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酢酸塩、過塩素酸塩、硫酸塩、炭酸塩、シアノ錯塩等いずれでも良く特に限定されるものではない。

【0014】鉄分は鉄単体換算にて1.5ppm以下含まれることが必要であり、好ましくは0.01～1.2ppm、更に好ましくは、0.05～1.0ppmである。鉄分が1.5ppmを越えると、AA化PVA組成物を水溶液として使用する場合、粘度の安定性が悪く、また乳化剤として使用した時の増粘傾向が強くなり、また着色するので好ましくない。又鉄分が0.01ppmより少ないときは、AA化PVAの架橋反応が遅くなったり、乳化分散安定剤として用いた時、安定剤が劣ったり、チキソ性が乏しくなる傾向がある。本発明で用いる鉄分の定量法としては、本発明のAA化PVA組成物を灰化した後、灰分を塩酸水溶液に加温下に溶解した溶液について原子吸光法によって定量される。

【0015】鉄分の含有量のコントロールとして要は、最終製品が本発明の範囲内に入る様にすれば良く、そのコントロールの時期は任意である。例えば、原料のPVAを製造する時に、鉄分の量を調節したり、AA化PVA製造に用いる原料に鉄分を添加したり、AA化PVA製造後、鉄分を追加したり除去したりいずれも任意である。鉄分を添加する場合、鉄分は粉末として添加したり、アルコール溶液、水溶液、酸溶液あるいは分散液として添加する。

【0016】又過剰に鉄分が含有されたAA化PVAから鉄分を取り除く方法としては、ギ酸、プロピオン酸等の有機酸による洗浄、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール等のアル

コールによる洗浄、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステルによる洗浄、水に溶解、膨潤した後、メタノール、エタノール等への再沈による洗浄等任意であるが、好ましくはメタノールによる洗浄が好ましい。本発明のAA化PVA組成物はその水溶液の安定性が良好で各種の用途に使用され得るが、特に乳化分散安定剤として用いた時、生成されたエマルジョンの安定性や非着色性が優れ該用途に特に有用である。

【0017】次に本発明のAA化PVA組成物を乳化分散安定剤として用いた不飽和単量体の乳化重合法について、具体的に説明する。乳化重合を行う際には、水、乳化分散安定剤及び重合触媒の存在下に不飽和単量体を一時又は連続的に添加して、加熱、攪拌する如き通常の乳化重合法がいずれも実施され得る。本発明のAA化PVA組成物は、粉末のまま或いは水溶液にして水媒体に加えらる。使用量は、本発明のAA化PVA組成物の変性量や要求されるエマルジョンの樹脂分等によって多少異なるが、通常不飽和単量体に対して1~50重量%、好ましくは2~20重量%程度の範囲から好適に選択される。

【0018】使用される触媒としては、ラジカル発生剤なかんずく水溶性触媒が好適に用いられ、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等がそれぞれ単独又は酸性亜硫酸ナトリウムと併用して、更には過酸化水素-酒石酸、過酸化水素-鉄塩、過酸化水素-アスコルビン酸-鉄塩、過酸化水素-ロンガリット、過酸化水素-ロンガリット-鉄塩などのレドックス系触媒が用いられる。又、AA化PVA組成物単独で本発明の効果を十分に得ることは可能であるが、必要に応じて更に各種界面活性剤（例えばドデシルベンゼンスルホン酸、脂肪酸塩等のアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤など）あるいは乳化剤（例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸誘導体、（無水）マレイン酸-ビニルエーテル共重合体、（無水）マレイン酸-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-（メタ）アクリル酸（塩）共重合体ケン化物など）、保護コロイドとして公知の各種PVA及びPVA誘導体も適宜併用することもできる。更に、フタル酸エステルや燐酸エステル等の可塑剤、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、燐酸ナトリウム等のpH調整剤等も併用され得る。

【0019】乳化重合の対象となる不飽和単量体としては、エチレン系不飽和単量体やブタジエン系単量体等が挙げられ、エチレン系不飽和単量体としては、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、スチレン等が挙げられ、これらの単独重合若しくは共重合が実施され得る。なかんずくアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル系単量体を単独重合若しくは共重合する場合、機械的安定性、放置安定性、顔料混和性

等が特に良好なエマルジョンが得られるという顕著な効果を奏するのでアクリル系単量体の乳化重合が好適に実施される。

【0020】又、ブタジエン系単量体としては、ブタジエン-1, 3、2-メチルブタジエン、1, 3又は2, 3-ジメチルブタジエン-1, 3、2-クロロブタジエン-1, 3等があり、単独又はエチレン性不飽和単量体と混合して用いられる。これらの中でもブタジエン-1, 3とスチレン、ブタジエン-1, 3とスチレンと（メタ）アクリル酸、ブタジエン-1, 3とアクリロニトリル、ブタジエン-1, 3とアクリロニトリルとスチレン、ブタジエン-1, 3とアクリロニトリルと（メタ）アクリル酸、ブタジエン-1, 3とメタクリル酸メチル、ブタジエン-1, 3とメタクリル酸メチルと（メタ）アクリル酸等の組み合わせで重合を行うのが有利である。

【0021】以上、本発明のAA化PVA組成物を乳化分散安定剤として用いた乳化重合及びかかる重合で得られたエマルジョンについて述べてきたが、本発明のAA化PVA組成物を用いた乳化分散安定剤においては、後乳化方式によりエマルジョンを製造するに当たっても有用で、この場合は該分散安定剤を水に溶解して、これに溶液状或いは溶融状の樹脂を滴下し攪拌すればよい。エマルジョン化に当たり加熱等の措置は特に要求されないが、必要に応じて45~85℃程度に加熱してもよい。乳化する物質は特に限定はされず、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、尿素-ホルムアルデヒド初期縮合物、フェノール-ホルムアルデヒド初期縮合物、アルキッド樹脂、ケテンダイマー、ロジン、シリコーン樹脂、ワックス、ポリオレフィン系樹脂、アスファルト等が挙げられる。必要とあらば、ポリオキシエチレン-アルキルエーテル型、ポリオキシエチレン-アルキルフェノール型、多価アルコールエステル型等の非イオン性活性剤或いは乳化剤、保護コロイドとして公知の各種PVA及びPVA誘導体、又は高級アルコール硫酸塩等のアニオン性活性剤をはじめとし、前記した乳化重合時に使用される各種界面活性剤を使用することができる。又、これらの界面活性剤は、乳化対象物の方に混合しておくことも可能であり、又、前記と同様に、フタル酸エステルや燐酸エステル等の可塑剤、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、燐酸ナトリウム等のpH調整剤等も併用することができる。

【0022】以上、乳化分散安定剤としての用途について述べてきたが、本発明のAA化PVA組成物は紙加工剤としての用途にも有用であり、該用途について具体的に説明する。本発明のAA化PVA組成物を含有する紙加工剤としての用途の中で、発色性物質、顕色剤、バインダーより構成された感熱発色層の上にオーバーコートするコーティング液としての使用が有用であり、以下これについて具体的に説明する。

【0023】まず、感熱発色層を形成するためのコーテ

ィング液の調製に当っては発色性物質の水分散液と顕色剤の水分散液を各々別々に製造し、それらを充分攪拌して微粉碎した後、両液を混合攪拌するだけで均一な分散系のコーティング液が得られる。バインダー成分は発色性物質の水分散液、及び顕色剤の水分散液の少なくとも一方に添加される。バインダー成分は発色性物質、顕色剤の総量に対して10~200重量%が適当である。該コーティング液の固形分濃度は作業性を考慮して10~40重量%の範囲から選ばれる。バインダーとして例えばPVA、カルボキシル基含有PVA等の変性PVA、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン類、ラテックス類あるいは本発明の保護層と同一の樹脂等を用いることができる。

【0024】発色性物質の例としては、3,3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、3,3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド[クリスタルバイオレットラクトン]、3,3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、3,3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド、3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン、7-アセトアミノ-3-ジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、3,6-ビス-β-メトキシエトキシフルオラン、3,6-ビス-β-シアノエトキシフルオラン等のトリフェニルメタン系染料のロイコ体が挙げられる。

【0025】顕色剤としては前記発色性物質と加熱時反応して反応せしめるもので常温以上好ましくは70℃以上で液化もしくは気化するもの、例えばフェノール、P-メチルフェノール、P-ターシャリーブチルフェノール、P-フェニルフェノール、α-ナフトール、β-ナフトール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール[ビスフェノールA]、4,4'-セカンダリーブチリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-(1-メチル-n-ヘキシリデン)ジフェノール、4,4'-イソプロピリデンジカテコール、4,4'-ペンジリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、フェニル-4-ヒドロキシベンゾエート、サリチル酸、3-フェニルサリチル酸、5-メチルサリチル酸、3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸、1-オキシ-2-ナフトエ酸、m-オキシ安息香酸、4-オキシフタル酸、没食子酸などが挙げられるが、発色性物質、顕色剤ともにこれらに限定されるわけではない。

【0026】又塗被するに当っては、ロールコーター法、エヤードクター法、ブレードコーター法等公知の任意の方法が採用される。しかして該コーティング液の塗布量は、1~20 g/m<sup>2</sup>なかんずく3~10 g/m<sup>2</sup>程

度なるようにするのが適当である。かくして得られた感熱記録層上に本発明のAA化PVA組成物を用いた紙加工剤を保護膜として被覆する。

【0027】該紙加工剤は本発明のAA化PVA組成物と顔料からなる水溶液で、該顔料としては、無水ケイ酸(コロイダルシリカ)、カオリナイトクレー、焼成カオリナイトクレー、パイロフィライト、加水ハロイサイト、セリサイトクレー、絹雲母、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。顔料を共存させる方法としては、本発明のAA化PVA組成物と顔料を混合したり、本発明のAA化PVA組成物の原料PVAの製造時に顔料を共存させたり、PVAをジケテンと反応させてAA化する時に顔料を共存させてもよい。

【0028】顔料の使用量は、本発明のAA化PVA組成物100重量部当り5~300重量部、好ましくは5~100重量部が好適で5重量部未満では、スティッキングが発生したり、一方300重量部を越えると、印字発色濃度、耐可塑性性が顕著に悪くなり、実用性に問題が残る。

【0029】又各種の公知の助剤を混合したり、あるいは本発明のAA化PVA組成物の塗工前後にかかる助剤を被覆する等、任意の補助的操作が可能である。助剤としてグリオキザール、メチロールメラミン、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダや、塩化第二鉄、塩化マグネシウムなどの金属塩、塩化アンモニウム、ホルマリン、グリシン、グリシジルエステル、グリシジルエーテル、ジメチロール尿素、ケテンダイマー、硼酸、硼砂等のAA化PVAの耐水化剤として公知の化合物を使用したものはスティッキング防止性能、かす付着防止性能を落さずにしかも耐水性が著しく向上する。

【0030】更に高級脂肪酸アミドなどの熱可塑性物質や炭酸カルシウム、二酸化チタンなどの填料、分散剤等公知の添加剤を使用することも任意である。被覆は任意の手段で実施出来る。被覆液の濃度は塗工性等を考慮すると1~10重量%が適当である。被覆量は0.5~5 g/m<sup>2</sup>程度が好ましい。被覆後は風乾あるいは軽度の加熱処理を行なうことによって目的とする保護層が形成される。

【0031】又本発明の紙加工剤を感熱記録紙用の感熱層におけるバインダー成分として使用することも有用でこの場合について以下説明するが、技術的には前記保護層の形成法についての説明における感熱記録層の形成工程の内容とほとんど同一である。重複するが再度詳述する。

【0032】上記バインダーを用いて塗被用組成物を調製するに当っては、発色性物質の水分散液と顕色剤の水分散液を各々別々に製造し、それらを充分攪拌して微粉碎した後、両液を混合攪拌するだけで均一な分散系コーティング液が得られる。本発明のAA化PVA組成物は

発色性物質の水分散液、及び顕色剤の水分散液の少なくとも一方に添加される。

【0033】本発明のAA化PVA組成物は、発色性物質、顕色剤の総量に対して10～200重量%が適当である。該コーティング液の固形分濃度は作業性を考慮して10～40重量%の範囲から選ばれる。又、該コーティング液にグリオキサール、メチロールメラミン、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダや、塩化第二鉄、塩化マグネシウムなどの金属塩、塩化アンモニウム等のAA化PVAの耐水化剤として公知の化合物、更に高級脂肪酸アミドなどの熱可塑性物質や炭酸カルシウム、二酸化チタンなどの填料、分散剤等公知の添加剤を添加することも任意である。更にバインダーとしてAA化PVA以外のバインダー、例えばPVA、カルボキシル基含有PVA等の変性PVA、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン類、ラテックス類等を混合して用いることもできる。該コーティング液を塗被する紙としては特に制限はなく、任意の紙を使用できる。

【0034】又塗被するに当っては、ロールコーター法、エヤードクター法、ブレードコーター法等公知の任意の方法が採用される。しかして該コーティング液の塗布量は、 $1\sim 20\text{ g/m}^2$ なかんずく $3\sim 10\text{ g/m}^2$ 程度になるようにするのが適当である。

【0035】又本発明のAA化PVA組成物の紙加工剤としての用途は感熱記録紙のオーバーコート剤、バインダーのみならずインキジェット記録紙等の情報産業用紙あるいは更にマニラボール、白ボール、ライナー等の板紙、一般上質紙、グラビア用紙等の印刷用紙など任意の紙のクリアーコーティング、顔料コーティング剤等にも適用され、塗被方法、添加剤の種類、添加量は感熱記録紙のオーバーコートの場合と同様である。

【0036】更に、本発明のAA化PVA組成物の紙加工剤は、サイズ剤としての用途もあり、この場合、従来公知のケテンダイマー、天然ロウ、界面活性剤等に、本発明のAA化PVA組成物を5～50重量%添加して用いることができる。この時更に歩留まりを良くするため、カチオン性ポリマーを定着剤として、使用することが望ましい。カチオン性ポリマーとして好ましくは、カチオン化でん粉、カチオン化セルロース、ポリアミド系ポリマー、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン及びその四級化物、ポリジメチルアミノエチルメタアクリレート及びその四級化物、またこれらカチオン性モノマーとアクリルアミドとの共重合物等も例示できる。

【0037】サイズ剤はパルプ重量に対する固形分として0.01～2重量%、好ましくは0.05～1重量%添加される。これらサイズ剤の添加水準は目的とする紙が要求するサイズ度に応じて加減されることはいうまでもない。ここで用いるサイズ剤組成物は、水に分散させた形態で用いられるが、水中に分散されたサイズ剤粒子

の粒径は $5\mu$ 以下、好ましくは、 $1\mu$ 以下であることが望ましい。粒径が $5\mu$ より大きい場合には、分散剤の安定性が損なわれたり、サイズ効果が劣ったりする恐れがある。

【0038】以上紙加工剤としての用途について述べてきたが、本発明のAA化PVA組成物は接着剤としても有用であり、該用途について具体的に説明する。

【0039】本発明のAA化PVA組成物を用いた接着剤としては、PVAを水溶液にした一般の接着剤の他、再湿接着剤、ホットメルト接着剤、感圧接着剤、速硬化型接着剤（ハネムーン接着剤）等の各種接着剤に用いることができる。一般の水溶液状の接着剤用途としては、該組成物の含有量が、1～30重量%程度で、充填剤、消泡剤（或いは発泡剤）、着色剤等の添加物が配合されて接着剤用途に供される。

【0040】再湿接着剤として用いる場合には、本発明のAA化PVA組成物を水溶液とした後、ガムテープや切手等の基材に塗工して乾燥させるのである。この際、必要に応じてメタノールやエタノール等のアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等のグリコール類などを添加してもよい。塗工は、グラビアコーター、リバースロールコーター、エアナイフコーター、スプレー等の公知の方法により行うことができる。

【0041】また、ホットメルトコートすることにより、再湿接着剤層を形成させることも可能である。このときは、本発明のAA化PVA組成物を $100\sim 200^\circ\text{C}$ 程度にて該樹脂を溶融し、そこへ可塑剤（エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコールやこれら的高级脂肪酸エステルなど）等の添加剤などを加えて、粘度 $500\sim 10000\text{ cps}$ としてロールコーター、ドクターコーター、スプレー等の公知の方法により基材にコーティングすることができる。

【0042】ホットメルト接着剤についても上記と同様に可塑剤等の添加剤などを加えて公知の方法により基材に塗工して、製本、包装、木工、繊維等の接着に供することができる。

【0043】感圧接着剤としては、上記の如き可塑剤や粘着剤等を加えて公知の方法により基材に塗工して、ラベルやテープ等の接着に供することができる。速硬化型接着剤（ハネムーン接着剤）としては、本発明のAA化PVA組成物を含有する水性液からなるA液とアミン系化合物（メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、アルキル化メチロール尿素、アルキル化メチロールメラミン、アセトグアナミンやベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの縮合物、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン等の脂肪族アミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミン、アミンア

ダクト、ポリアミドアミン等の変性アミンなど)、アルデヒド化合物(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド等のモノアルデヒド、グリオキサール、グルタンジアルデヒド、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、マレインジアルデヒド、フタルジアルデヒド等のジアルデヒドなど)、ヒドラジン化合物(ヒドラジン、ヒドラジニド、ヒドラジニド、ヒドラジンの塩酸、硫酸、硝酸、亜硝酸、リン酸、チオシアン酸、炭酸等の無機塩類及びギ酸、シュウ酸等の有機塩類、ヒドラジンのメチル、エチル、プロピル、ブチル、アリル等の一置換体、1, 1-ジメチル, 1, 1-ジエチル, 4-n-ブチル-メタル等の非対称二置換体並びに1, 2-ジメチル, 1, 2-ジエチル, 1, 2-ジイソピル等の対称二置換体など)、ホルムアミド基含有化合物(ビニルホルムアミド、N-アリルホルムアミド、アクリルホルムアミド等のモノマー重合物或いはこれらのモノマーと酢酸ビニルモノマー、スチレンモノマー、メチル(メタ)アクリレート等との共重合物など)、イソシアネート化合物(トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネートの付加物、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス-4-フェニルメタントリイソシアネート、メチレンビスイソホロンジイソシアネート、メチレンビス-4-フェニルメタントリイソシアネートやメチレンビスイソホロンジイソシアネートのケトオキシムブロック物など)、多価金属イオン(酢酸アルミニウム、酢酸銅、塩化アルミニウム、塩化銅、塩化鉛、塩化コバルト、塩化鉄(II)、硫酸アルミニウム、硫酸鉄(III)など)、その他のメチロール基或いはアルコキシメチル基含有化合物などのいずれかを含有するB液からなるもので、該A液は、本発明のAA化PVA組成物の水溶液あるいはエマルジョンで、水溶液の場合は該組成物の含有量は2~50重量%が好ましく、エマルジョンの場合は1~10重量%が好ましい。

【0044】また、該エマルジョンを調製するに当たっては、特に限定されるものではないが、本発明のAA化PVA組成物を乳化剤あるいは保護コロイドとしてビニル系単量体(酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル、塩化ビニル等)を乳化重合する方法、合成樹脂(ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル等)の溶液あるいは熔融液をAA化PVA組成物の存在下で後乳化する方法、任意の方法で得られた合成樹脂(ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル等)エマルジョンに本発明のAA化PVA組成物を添加してより安定なエマルジョンを得る方法等が挙げられる。

【0045】更に必要に応じて他のPVAや澱粉等の水溶性高分子、多価金属イソシアネートやアミノ樹脂等の架橋剤、可塑剤、高沸点溶剤等の造膜助剤、炭酸カルシウムやクレー等の体質顔料、酸化チタン等の有色顔

料、防腐剤、防虫剤、消泡剤、増粘剤、防錆剤などが添加されて上記のA液となる。また、B液も必要に応じて、上記の化合物以外にアミン類、アルコール類、酸類等の硬化促進剤、レシチンやラノリン等の防錆剤、防腐剤、増粘剤などが添加される。速硬化型接着剤(ハネムーン接着剤)の使用に当たっては上記のA液及びB液をそれぞれ被着体に塗布し、次いで塗布面同士を密着させればよく、場合によっては、A液及びB液を混合して用いることも可能である。

【0046】以上乳化分散安定剤、紙加工剤、接着剤としての用途について述べてきたが、本発明のAA化PVA組成物は該用途以外にも有用で、具体的な用途としては次のようなものが挙げられる。

#### (1) 成形物関係

繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、防漏膜、暫定皮膜、ケミカルレース用、水溶性繊維

#### (2) 被覆剤関係

繊維製品用サイズ剤、経糸糊剤、繊維加工剤、皮革仕上げ剤、塗料、防曇剤、金属腐食防止剤、亜鉛メッキ用光沢剤、帯電防止剤、導電剤、暫定皮膜

#### (3) 疎水性樹脂用ブレンド剤関係

疎水性樹脂の帯電防止剤、及び親水性付与剤、複合繊維、フィルムその他成形物用添加剤

#### 【0047】(4) 懸濁分散安定剤関係

塗料、墨汁、水性カラー、接着剤等の顔料分散剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、(メタ)アクリレート、酢酸ビニル等の各種ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤

#### (5) 増粘剤関係

各種エマルジョンの増粘剤

#### (6) 凝集剤関係

水中懸濁物及び溶存物の凝集剤、パルプ、スラリーの濾水性

#### (7) 土壌改良剤関係

#### (8) 感光剤、感電子関係

(9) その他イオン交換樹脂、イオン交換樹脂、イオン交換膜関係、キレート交換樹脂

#### 【0048】

【作 用】本発明のAA化PVA組成物は、鉄分を1.5ppm以下含むので、水溶液の安定性に優れ、又乳化分散安定剤として用いた時には生成されたエマルジョン安定性が良好でかつ着色が少なく、乳化分散安定剤としても有用であり、又紙加工剤に供した時の安定性特に感熱記録紙用コーティング液のポットライフが良く、紙加工剤としても有用であり、更に接着剤に供した時の水溶液の保存安定性が良く、接着剤としても有用である。

#### 【0049】

【実施例】以下、本発明について実施例を挙げて更に詳しく説明する。尚、例中にことわりのない限り、「部」とあるのは「重量部」、「%」とあるのは「重量%」を



示す。

#### 【0050】実施例1

PVA粉末(ケン化度99.4%、重合度1200、平均粒径100メッシュ)をニーダーに100部仕込み、これに酢酸60部を入れ、膨潤させ、回転数20rpmで攪拌しながら、60℃に昇温後、ジケテン25部と酢酸2部の混合液を4時間かけて滴下し、更に30分間反応させた。反応終了後の反応分散液に酢酸第二鉄の1%メタノール溶液を0.035部添加し、30分攪拌した後、メタノール400部で洗浄し、70℃で、6時間乾燥し、鉄分0.6ppmを含む、AA化度6.0モル%のAA化PVA組成物の粉末を得た。得られたAA化PVA組成物については以下の(1)~(4)の性能を評価した。

【0051】(1)水溶液及び粉末の安定性能  
得られたAA化PVA組成物の水溶液の粘度の安定性を、次のようにして評価した。

##### ①水溶液の安定性

上記AA化PVA組成物の4%水溶液を調製して20℃における粘度(a)をブルックフィールド型粘度計〔ロータ(No. 1)の回転数20rpm〕で測定した後、該水溶液を40℃の恒温槽に2週間放置した。放置後の水溶液の粘度(b)を同様に測定し、(b)/(a)の粘度比で示した。

##### ②粉末の安定性

上記AA化PVA組成物の粉末を、60℃、65%RHの恒温室に3ヶ月放置した後、4%水溶液を調製し、上記と同様に粘度(c)を測定した。安定性を(c)/(a)で評価した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0052】(2)エマルジョンの性能

攪拌器、還流冷却器、滴下ロート、温度計を備えたセパラブルフラスコに水60部、上記で得られたAA化PVA組成物4部及びpH調整剤として酢酸ナトリウム0.03部、酢酸ビニルモノマー10部を仕込み、攪拌しながらフラスコ内の温度を60℃に上げた。その間窒素ガスでフラスコ内を置換しながら、1%の過硫酸アンモニウム水溶液を2ml添加して重合を開始した。初期重合を30分間行い、残りの酢酸ビニルモノマー30部を3時間かけて滴下し、更に1%の過硫酸アンモニウム水溶液6mlを1時間毎に4分割して重合を行った。その後、75℃で1時間熟成した後冷却して、固形分41%の酢酸ビニルのエマルジョンを得た。該エマルジョンは流動性の良好なものであった。得られたエマルジョンについて粒子径200メッシュ以上の粗粒の有無、粘度、着色、凍結安定性、放置安定性、及び構造粘性指数を以下の要領で評価した。

##### 【0053】①粒子径、粗粒量

粒子径はレーザー光散乱測定装置にて測定した。粗粒量は、得られたエマルジョンを100倍に希釈し、これを200メッシュの金網で濾過し、金網上に残った固形分

重量を測定し、エマルジョン100g中の200メッシュのミリグラム数に換算して示した。

##### ②粘度

ブルックフィールド型回転粘度計にて、ローター回転数10rpmで25℃での粘度を測定した。

##### ③着色

目視にて、実施例1のAA化前の原末PVAを上記の方法で作製したエマルジョンと色を比較し、同等の着色のものは着色なし、着色しているもの着色ありと判断した。

#### 【0054】④凍結安定性

エマルジョン100gを100mlのポリエチレン製の容器に入れて、-15℃で24時間放置後、30℃の恒温水槽で1時間放置してその後ガラス棒でかき混ぜてエマルジョンの外観を目視観察し、JIS K 6828の凍結融解安定性の区分に準じて以下の通り評価した。

○ ——— 変化なし

△ ——— 変化はあるが、高温でかき混ぜると、元に戻るもの

× ——— 変化があり、高温でかき混ぜても、元に戻らないもの

#### 【0055】⑤放置安定性

エマルジョン約50gを50mlのポリエチレン製の容器に入れて、60℃の恒温器中で7日間放置して、その後ガラス棒でかき混ぜてエマルジョンを清浄なガラス板状にガラス棒で均一に薄く塗布し、直ちに粗粒子の有無を目視で調べた。

○ ——— 流動性が良好で、エマルジョンの塗布性も良好で、粗粒子も認められないもの

△ ——— 流動性が良好で、エマルジョンの塗布性も良好であるが、多少の粗粒子が認められるもの

× ——— 増粘して流動性がなく容器からの取り出しが困難で、エマルジョンの塗布性も不良である、粗粒子が多数認められるもの

#### 【0056】⑥構造粘性指数

ブルックフィールド型回転粘度計にてローター回転数2.0rpm及び20rpmで25℃での粘度を測定し、下式により算出した。

構造粘性指数： $\log_{10} (2.0 \text{ rpmでの粘性値} / 20 \text{ rpmでの粘性値})$  これらの結果を表2に示す。

【0057】(3)感熱記録紙用コーティング液の性能  
本発明のAA化PVA組成物を含む感熱記録紙用のコーティング液のポットライフ及び該コーティングを塗工した感熱記録紙の評価を以下の様に行った。

##### A液

クリスタルバイオレットラクトン 10部

上記AA化PVA 5%水溶液 10部

40% SBRラテックス 5部

水 15部

##### B液

ビスフェノールA 50部  
A液と同一のAA化PVA 5%水溶液 50部  
水 75部

【0058】A液、B液を別々にサンドグラインダーで平均粒子径 $3\mu$ 程度になるまで粉碎し、その後A液、B液、クレー30部、各液で使ったものと同一のPVAの15%水溶液200部を混合して、コーティング液を得た。得られたコーティング液に水を加えて、粘度を100psとし、これを密閉容器に入れ、40℃で保存し、粘度が200psになるまでの時間をポットライフとした。なお粘度測定はブルックフィールド型粘度計にて25℃で10rpmにて測定した。

【0059】一方コーティング液は坪量 $50\text{g}/\text{m}^2$ の基紙の上に乾燥後の塗布量が $5.0\text{g}/\text{m}^2$ になる様に塗布し、乾燥させた。更に上記のAA化PVA組成物の10%水溶液をディクソンコーターを用いて $5\text{g}/\text{m}^2$ (ネット)の割合にオーバーコートし、風乾して感熱記録紙を得た。該記録紙の印字発色濃度、耐可塑性性及びサーマルヘッドのかす付着を次の方法で評価した。

#### 【0060】①印字発色濃度

熱傾斜試験機(東洋精機社製)によって120℃、 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 、10秒の条件下に印字発色させ、印字発色濃度をマクベス濃度計(マクベス社製、RD-100R型、アンバーフィルター使用)にて測定した。

#### ②耐可塑性

印刷された記録紙を軟質塩ビシートにはさみ $20\text{g}/\text{cm}^2$ の加重を加え168時間放置し、もとの反応濃度に対する発色濃度を残色率として%で算出した。

#### ③サーマルヘッドのかす付着

ファクシミリで連続100m格子模様を印字させてステッキングの発生の様子、サーマルヘッドのかす付着程度を観察した。結果を表3に示す。

#### 【0061】(4)接着剤の性能

AA化PVA組成物を含む接着剤の水溶液の保存安定性及び接着性を以下に述べる方法で評価を行った。放置処理前及び60℃、2週間放置後のそれぞれの上記のAA化PVAの10%水溶液をA液とし、その粘度をブルックフィールド型粘度計にて、ローター回転数10rpmで25℃での粘度を測定し、水溶液の保存安定性を調べた。又アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液をB液とし、3mm厚のラワン合板2枚のそれぞれにA液150

$\text{g}/\text{m}^2$ 及びB液 $50\text{g}/\text{m}^2$ を塗布して、 $3\text{kgf}/\text{cm}^2$ で10秒間圧着した後、JIS K 6849(接着剤の引張り接着強さ試験方法)に準拠して接着力を測定した。結果を表5に示す。

#### 【0062】実施例2

PVA粉末(ケン化度98モル%、重合度1300、平均粒径200メッシュ)をニーダーに100部仕込み、回転数60rpmで攪拌しながら、液状ジケテン15部を室温で30分間にわたって噴霧添加した後、60℃に昇温して3時間反応させた。反応後、メタノール100部を加えてから30分攪拌した後、鉄分を0.001ppm含む200部の酢酸で3回洗浄してから、メタノール400部で3回洗浄し、60℃で、8時間乾燥し、鉄0.05ppmを含む、AA化度5.0モル%のAA化PVA組成物の粉末を得、実施例1と同様に評価を行った。

#### 【0063】実施例3

鉄を1.2ppm含有するPVA粉末(ケン化度93モル%、重合度1300、平均粒径100メッシュ)をニーダーに100部仕込み、回転数20rpmで攪拌しながら、1時間にわたって90℃に昇温しながら、蒸発器で発生させたジケテンガス8部を反応器内に流入させた。90℃に昇温後、さらに30分間攪拌後、60℃で8時間乾燥させ、鉄1.2ppmを含む、AA化度3.0モル%のAA化PVA組成物の粉末を得、実施例1と同様に評価を行った。

#### 【0064】比較例1

実施例1において、添加する酢酸第二鉄の1%メタノール溶液を0.2部をすることにより、鉄分含量を2.0ppmとした以外は同様にしてAA化度6.0モル%のAA化PVA系樹脂組成物の粉末を得、実施例1と同様に評価を行った。

#### 比較例2

実施例1において、AA化反応終了後、酢酸第二鉄の1%メタノール溶液を0.3部を加えた以外は、同様の操作で製造し、鉄を5.0ppmを含む、AA化度6.0モル%のAA化PVA組成物の粉末を得、実施例1と同様に評価を行った。

【0065】実施例及び比較例の評価結果を表1～5に示す。

【表1】

|      | AA<br>化度<br>(モル%) | Fe<br>(ppm) | 粘度の安定性 |         |         |
|------|-------------------|-------------|--------|---------|---------|
|      |                   |             | (a)    | (b)/(a) | (c)/(a) |
|      |                   |             | (cps)  |         |         |
| 実施例1 | 6.0               | 0.6         | 13.2   | 3.5     | 1.2     |
| 実施例2 | 5.0               | 0.05        | 12.3   | 2.7     | 1.1     |
| 実施例3 | 3.0               | 1.2         | 12.3   | 2.5     | 1.3     |
| 比較例1 | 6.0               | 2.0         | 13.2   | 8.9     | 3.7     |
| 比較例2 | 6.0               | 5.0         | 13.2   | ゲル化     | 不溶分あり   |

【0066】

【表2】

|      | エマルジョン<br>濃度(重量%) | ①<br>粒子径<br>(粗粒mg) | ②<br>粘度 | ③<br>着色 | ④<br>凍結安<br>定性 | ⑤<br>放置<br>安定性 | ⑥<br>構造粘<br>性指数 |
|------|-------------------|--------------------|---------|---------|----------------|----------------|-----------------|
| 実施例1 | 41.0              | 0.6 $\mu$<br>(20)  | 80      | なし      | ○              | ○              | 0.47            |
| 実施例2 | 41.1              | 0.5 $\mu$<br>(15)  | 65      | なし      | ○              | ○              | 0.39            |
| 実施例3 | 40.8              | 0.45 $\mu$<br>(35) | 35      | なし      | ○              | ○              | 0.38            |
| 比較例1 | 41.0              | 0.9 $\mu$<br>(130) | 200     | なし      | △              | △              | 0.27            |
| 比較例2 | 40.9              | 1.2 $\mu$<br>(230) | 350     | あり      | ×              | ×              | 0.25            |

【0067】

【表3】

|      | ポットライフ | ①<br>印字発<br>色濃度 | ②<br>耐可塑性 | ③<br>かす付着性 |
|------|--------|-----------------|-----------|------------|
| 実施例1 | 24時間以上 | 1.52            | 100       | 良好         |
| 実施例2 | 24時間以上 | 1.54            | 100       | 良好         |
| 実施例3 | 24時間以上 | 1.55            | 100       | 良好         |
| 比較例1 | 12時間   | 1.49            | 95        | 不良         |
| 比較例2 | 8時間    | 1.32            | 93        | 不良         |

【0068】

【表4】

|      | 粘度(cps) |       |
|------|---------|-------|
|      | 放置処理前   | 放置処理後 |
| 実施例1 | 200     | 560   |
| 実施例2 | 190     | 510   |
| 実施例3 | 190     | 450   |
| 比較例1 | 200     | 2500  |
| 比較例2 | 200     | ゲル化   |

0℃、2週間放置後のそれぞれのAA化PVAの1.0%水溶液の粘度を表す。

【0069】

【表5】

|      | 初期接着力(kg/cm <sup>2</sup> ) |       | 常態接着力(kg/cm <sup>2</sup> ) |       |
|------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|
|      | 放置処理前                      | 放置処理後 | 放置処理前                      | 放置処理後 |
| 実施例1 | 3.8                        | 3.5   | 13.2                       | 12.9  |
| 実施例2 | 3.0                        | 2.5   | 11.4                       | 10.8  |
| 実施例3 | 2.5                        | 2.2   | 10.4                       | 9.2   |
| 比較例1 | 3.5                        | 2.3   | 13.0                       | 6.8   |
| 比較例2 | 3.5                        | —*—   | 13.0                       | —*—   |

註) 初期接着力及び常態接着力とは、圧着直後の接着力及び室温7日間放置後の接着力をそれぞれ表し、放置処理前及び放置処理後とは、放置処理前及び60℃、2週間放置後のそれぞれのAA化PVAを用いた接着力を表す。

\* ゲル化したため、接着面への塗布できず、測定できなかった。

【0070】

【発明の効果】本発明のAA化PVA組成物は、鉄分を1.5ppm以下含むので、水溶液の安定性に優れ、又乳化分散安定剤として用いた時には生成されたエマルジョンの安定性が良好で着色が少なく、乳化分散安定剤と

しても有用であり、紙加工剤に供した時の安定性、特に感熱記録紙コーティング液のポットライフが良く、紙加工剤としても有用であり、又接着剤に供した時の水溶液の保存安定性が良く、接着剤としても有用である。

## 【手続補正書】

【提出日】平成 8 年 7 月 9 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0002】

【従来の技術】従来よりポリビニルアルコール系樹脂（以下 PVA と略記する）はその製膜性能（造膜性、耐油性、強度等）、水溶性等を利用して乳化分散安定剤、紙加工剤、接着剤、懸濁剤、界面活性剤、繊維加工剤等として広く使用されている。そして、その各種用途や要求性能に応じて、PVA の変性が試みられており、その 1 つとして、アセト酢酸エステル基（以下 AA 基と略記する）を含有した AA 化 PVA が知られている。そして該 AA 化 PVA の水溶液は上記の如く乳化分散安定剤、紙加工剤、接着剤、懸濁剤、界面活性剤、繊維加工剤等の用途に供されている。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0012】PVA は粉末状、なかんずく粒径分布が狭く、かつ多孔性であるものが、ジケテンの均一吸着、吸収による反応の均一化及びジケテンの反応率の向上に寄与するので好ましい。粒度としては 50～450 メッシュ、好ましくは、80～320 メッシュのものである。PVA の製品には製造工程中のアルコール類、エステル類及び水分を数%含んでいるものもあり、これらの成分中にはジケテンと反応して、ジケテンを消費し、ジケテンの反応率を低下せしめるので、反応に供する際には、加熱、減圧操作を行うなどしてこれらを可及的に減少せしめてから使用することが、望ましい。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0021】以上、本発明の AA 化 PVA 組成物を乳化分散安定剤として用いた乳化重合及びかかる重合で得られたエマルジョンについて述べてきたが、本発明の AA 化 PVA 組成物を用いた乳化分散安定剤においては、後乳化方式によりエマルジョンを製造するに当たっても有用で、この場合は該分散安定剤を水に溶解して、これに溶液状或いは熔融状の樹脂を滴下し攪拌すればよい。エマルジョン化に当たり加熱等の措置は特に要求されないが、必要に応じて 45～85℃程度に加熱してもよい。乳化する物質は特に限定はされず、エポキシ樹脂、ウレ

タン樹脂、尿素-ホルムアルデヒド初期縮合物、フェノール-ホルムアルデヒド初期縮合物、アルキッド樹脂、ケテンダイマー、ロジン、シリコーン樹脂、ワックス、ポリオレフィン系樹脂、アスファルト等が挙げられる。必要とあらば、ポリオキシエチレン-アルキルエーテル型、ポリオキシエチレン-アルキルフェノール型、多価アルコールエステル型等の非イオン性界面活性剤或いは乳化剤、保護コロイドとして公知の各種 PVA 及び PV A 誘導体、又は高級アルコール硫酸塩等のアニオン性界面活性剤をはじめとし、前記した乳化重合時に使用される各種界面活性剤を使用することができる。又、これらの界面活性剤は、乳化対象物の方に混合しておくことも可能であり、又、前記と同様に、フタル酸エステルや燐酸エステル等の可塑剤、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、燐酸ナトリウム等の pH 調整剤等も併用することができる。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0061】（4）接着剤の性能

AA 化 PVA 組成物を含む接着剤の水溶液の保存安定性及び接着性を以下に述べる方法で評価を行った。放置処理前及び 60℃、2 週間放置後のそれぞれの上記の AA 化 PVA の 10% 水溶液を A 液とし、その粘度をブルックフィールド型粘度計にて、ローター回転数 10 rpm で 25℃での粘度を測定し、水溶液の保存安定性を調べた。又アジピン酸ジヒドラジドの 5% 水溶液を B 液とし、3mm 厚のラワン合板 2 枚のそれぞれに A 液 150 g/m<sup>2</sup> 及び B 液 50 g/m<sup>2</sup> を塗布して、3 kgf/cm<sup>2</sup> で 10 秒間圧着した後、JIS K 6849（接着剤の引張り接着強さ試験方法）に準拠して接着力を測定した。結果を表 4、5 に示す。

## 【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0064】比較例 1

実施例 1 において、添加する酢酸第二鉄の 1% メタノール溶液を 0.2 部添加することにより、鉄含量を 2.0 ppm とした以外は同様に AA 化度 6.0 モル% の AA 化 PVA 系樹脂組成物の粉末を得、実施例 1 と同様に評価を行った。

## 比較例 2

実施例 1 において、AA 化反応終了後、酢酸第二鉄の 1% メタノール溶液を 0.3 部加えた以外は、同様の操作で製造し、鉄を 5.0 ppm を含む、AA 化度 6.0 モ

ル%のAA化PVA組成物の粉末を得、実施例1と同様に評価を行った。